

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-058563

(43)Date of publication of application : 27.02.1990

(51)Int.Cl. C08L 71/12
C08L 53/00
C08L 77/00
// (C08L 71/12
C08L 9:00)
(C08L 77/00
C08L 9:00)

(21)Application number : 63-208155

(71)Applicant : ENG PLAST KK

(22)Date of filing : 24.08.1988

(72)Inventor : SAITO AKIHIRO
INOUE KAZUNARI
ISHIDA HIROMI
MORIOKA MASATAKA

**(54) RESIN COMPOSITION CONTAINING POLYPHENYLENE ETHER AND POLYAMIDE
AND HAVING EXCELLENT LOW-TEMPERATURE IMPACT RESISTANCE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition having excellent low-temperature characteristics, especially low-temperature impact strength, by compounding a specific rubbery polymer to a base resin.

CONSTITUTION: The objective composition can be produced by compounding (I) 100 pts.wt. of a composition containing 5-80 pts.wt. of a polyphenylene ether resin, 20-95 pts.wt. of a polyamide resin and 0.01-10 pts.wt. of a solubilization agent with (II) 1-80 pts.wt. of a rubbery polymer composed of 3-97wt.% of an ABA-type or ABA'-type copolymer or their combination and 97-3wt.% of an AB-type diblock copolymer (A, A' and B are blocks derived from comonomers).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

178

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-58563

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)2月27日
C 08 L 71/12 L Q P 6944-4 J
53/00 L L Z 6904-4 J
77/00 L Q V 7038-4 J
/(C 08 L 71/12 9:00) 6770-4 J
(C 08 L 77/00 9:00) 6770-4 J
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

④ 発明の名称 耐低温衝撃性に優れたポリフェニレンエーテル及びポリアミドを含む樹脂組成物

⑪ 特 願 昭63-208155

⑫ 出 願 昭63(1988)8月24日

⑬ 発 明 者 齊 藤 明 宏 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2
⑭ 発 明 者 井 上 一 成 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2
⑮ 発 明 者 石 田 博 己 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2
⑯ 発 明 者 森 岡 正 隆 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2
⑰ 出 願 人 エンジニアリングブラ 大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号
スチックス株式会社
⑱ 代 理 人 弁理士 松井 光夫 外1名

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

1. 発明の名称

耐低温衝撃性に優れたポリフェニレンエーテル
及びポリアミドを含む樹脂組成物

本発明は低温特性に優れた熱可塑性樹脂組成物、
特に耐低温衝撃性に優れたポリフェニレンエーテ
ル及びポリアミドを含む樹脂組成物に関する。

2. 特許請求の範囲

従来の技術及び発明が解決しようとする課題

1. (イ) ポリフェニレンエーテル系樹脂

ポリフェニレンエーテルは、その優れた機械的

5~80重量部；

性質及び電気的性質の故に成形材料用樹脂として

(ロ) ポリアミド系樹脂 20~95重量部；及び

有用であるが、耐油性が不十分である。この点を

(ハ) 相溶化剤 0.01~10重量部

改善するために、ポリフェニレンエーテルと耐油

を含み、かつ

性の良いポリアミドとを混合することが知られて

(ニ) 前記成分(イ)、(ロ)及び(ハ)の合計

いる(たとえば特開昭56-16525号)。しかし、

100重量部に対して1~80重量部のゴム状重合体

ポリフェニレンエーテルとポリアミドは互の相溶

を含み、該ゴム状重合体は、

性が悪いので、これらを混合した樹脂組成物から

(a) ABA型又はABA'型共重合体又はこれ
らの組合せ3~97重量%；及び

成形した成形品において、両樹脂が本来有してい

(b) AB型ダイブロック共重合体97~3重量%

る特性たとえば良好な機械的特性が発揮されない

(ただし、A、A'及びBはモノマーから誘導
されるブロックを意味する)

という問題がある。この点を改善するために、分

からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

子内に(a)炭素-炭素二重又は三重結合及び(b)

カルボン酸基、酸無水物基、酸アミド基、イミド

基、カルボン酸エステル基、又はエポキシ基を有

する化合物を添加して、耐油性改善を得ながら耐衝撃性を向上させる試みがなされた(特開昭56-26913号)。

又、このとき、このような相溶化剤化合物を使用しただけでは十分な耐衝撃性は得られず耐衝撃性改良剤と組み合わせることによって、優れた耐衝撃性が得られることも知られている。

しかし、この場合でも常温での耐衝撃試験においては、十分な延性を示すが、低温での耐衝撃試験においては延性が著しく低下する。したがって、低温特性の要求される分野に対しては未だ解決せねばならない問題が残されている。

したがって、本発明は低温においても優れた特性、特に耐低温衝撃性に優れたポリフェニレンエーテル及びポリアミドを含む樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

本発明は、ポリフェニレンエーテル及びポリアミドを含む樹脂組成物に特定の2種類の型のゴム状重合体を配合すると、該樹脂組成物の優れた諸

物性を保持しつつ低温特性、特に耐低温衝撃性が著しく改良されることを見出したことに基づくものである。

すなわち、前記目的を達成するための本発明は

(イ) ポリフェニレンエーテル系樹脂

5~80重量部；

(ロ) ポリアミド系樹脂 20~95重量部；及び

(ハ) 相溶化剤 0.01~10重量部

を含み、かつ

(ニ) 前記成分(イ)、(ロ)及び(ハ)の合計100重量部に対して1~80重量部のゴム状重合体を含み、該ゴム状重合体は、

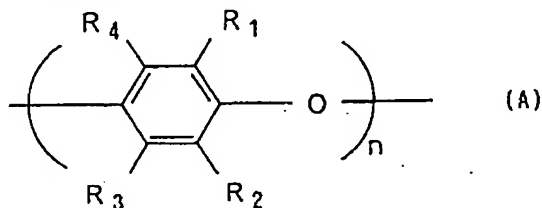
(a) ABA型又はABA'型共重合体又はこれらの組合せ3~97重量%；及び

(b) AB型ダイブロック共重合体97~3重量%(ただし、A、A'及びBはモノマーから誘導されるブロックを意味する)

からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物である。

本発明において用いる成分(イ)のポリフェニ

レンエーテル系樹脂は、それ自体公知であり、たとえば一般式(A)



(式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、並びに R_4 は水素、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子とフェニル環との間に少なくとも2個の炭素原子を有するハロアルキル基及びハロアルコキシ基で第3級 α -炭素を含まないものから選んだ一価置換基を示し、 n は重合度を表わす整数である)

で表わされる重合体の総称であって、上記一般式で表わされる重合体の一種単独であつても、二種以上が組合わされた共重合体であつてもよい。好ましい具体例では R_1 及び R_2 は炭素原子数1~4のアルキル基であり、 R_3 、 R_4 は水素もしくは

は炭素原子数1~4のアルキル基である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、などが挙げられる。特に好ましいポリフェニレンエーテル樹脂はポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルである。またポリフェニレンエーテル共重合体としては上記ポリフェニレンエーテル繰返し単位中にアルキル三置換フェノールたとえば2,3,6-トリメチルフェノールを一部含有する共重合体を挙げることができる。またこれらのポリフェニレンエーテルに、スチレン系化合物がグラフトした共重合体であつてもよい。スチレン系化合物グラフト化ポリフェニレンエーテルとしては上記ポリフェニレンエーテルに、スチレン系化合物として、例えばスチ

レン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレンなどをグラフト重合して得られる共重合体である。

本発明のために特に好ましいポリフェニレンエーテルの群には酸素エーテル原子に対し二つのオルソ位に $C_1 \sim C_4$ アルキル置換基を有するものを含む。この群の例には、

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル:

ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル:

ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル:

ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル:

ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル

等がある。

ポリフェニレンエーテル樹脂は、本発明の樹脂組成物中に5~80重量部の量で含まれることが好

1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などのジカルボン酸がある。これらの構成成分は単独あるいは二種以上の混合物の形で重合に供され、そうして得られるポリアミドホモポリマー、コポリマーいずれも本発明で用いることができる。特に本発明で有用に用いられるポリアミドはポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、そしてこれらポリアミドの共重合体及び混合物である。ここで用いられるポリアミドの重合度については特に制限がなく、1%濃硫酸溶液の25℃における相対粘度がたとえば1.5~5.0の範囲内にあるものを任意に用いることができる。

これらのポリアミドの末端基は、通常、熔融粘度調整、熱安定性の向上のため、末端封鎖等が行なわれており、末端アミノ基対末端カルボキシル

ましい。

本発明で用いる成分(ロ)のポリアミド系樹脂は、アミノ酸、ラクタム、あるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。構成成分の具体例を挙げると ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、 ω -ラウロラクタムなどのラクタム、 ϵ -アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノ酸、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-/ $2,4,4$ -トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス-*p*-アミノシクロヘキシルメタン、ビス-*p*-アミノシクロヘキシルプロパン、イソホロンジアミンなどのジアミン、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、

基のモル比(以下、末端基比という)は1以下に抑えられている。本発明で用いるポリアミドとしては、末端基比が1より大きいことが好ましい(しかし、これに限定されない)。このようなポリアミドは、ポリアミドの重合の際にたとえばカルボキシル基と反応する基を持つ化合物たとえばジアミンを余分に添加することによって得ることができる。あるいは、ポリアミドの重合の後に、たとえばカルボキシル基と反応する基を有する化合物と反応させることによって得ることができる。末端基比が1より大きいポリアミドを用いると、末端基比が1以下のポリアミドを用いた場合に比べて成形品の外観及び機械的強度が飛躍的に良くなる。これについての決定的な理論的理由付けは今のところないが、成形品の電子顕微鏡写真によるとポリアミド母相中に分散したポリフェニレンオキサイド系樹脂の粒子の粒径が小さく、かつ均一である。ポリアミドの末端基比の違いによってこのような顕著な違いが起ることは驚きである。末端基比は、好ましくは1.1以上、より好ま

しくは 1.3以上である。

本発明の熱可塑性組成物における、ポリアミドの配合量は20～95重量部が好ましい。

本発明で使用する好ましい相溶化剤としては、クエン酸、リンゴ酸等のようなポリカルボン酸及びその誘導体、無水マレイン酸のような分子内に(a)二重結合又は三重結合及び(b)カルボン酸基、酸無水物基、酸アミド基、イミド基、カルボン酸エステル基又はエポキシ基を有する化合物、無水トリメリット酸クロライド等を挙げることができる。これらの相溶化剤は1種又は2種以上の組合せにおいて、場合によってはパーオキサイドと共に使用することができる。該相溶化剤は、本発明の樹脂組成物中に 0.01～10重量部の量で使用する事が好ましい。

ポリフェニレンエーテルとポリアミドを相溶化する方法としては、単に相溶化剤を添加混合する方法あるいは予めポリフェニレンエーテルをクエン酸、無水マレイン酸等と反応させて変性した後にポリアミドと混練する方法等のいずれの方

法を使用することもできる。なお無水トリメリット酸クロライドを用いてポリフェニレンエーテルを変性する場合には、塩素受容体、例えば金属酸化物を添加することが好ましい。

本発明で使用するゴム状重合体は次の(a)及び(b)に示す型のものである。

(a) ABA型又はABA'型の共重合体又はこれらの組合せ。

(b) AB型ダイブロック共重合体。

ここに、A及びA'は不飽和アルケニル芳香族化合物、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン又はビニルナフタレン等のモノマー、又はこれらの混合物から誘導されるブロックである。またBはジエン化合物、たとえばブタジエン、クロルブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、又は2,3-ジメチルブタジエン等のモノマー又はこれらの混合物から誘導されるブロックである。

ABA型又はABA'型共重合体は、互いに直接結合した3つのブロックよりなるか又はプロッ

クが構成されるアルケニル芳香族とジエン化合物との「ランダム」共重合体を介して互いに結合したいわゆる「テーパー」型ブロック共重合体か又はアルケニル芳香族とジエン化合物のラジアルテレブロック型共重合体である。AB型ダイブロック共重合体は、互いに直接結合した2つのブロックよりなるか、またはブロックが構成されるアルケニル芳香族とジエン化合物との「ランダム」共重合体を介して互いに結合した「テーパー」型ダイブロック共重合体である。

前記(a)に示す型のゴム状重合体の好ましい具体例としてはスチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体等を挙げることができる。また前記(b)に示す型のゴム状重合体の好ましい具体例としてはスチレン-エチレン-プロピレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体を挙げることができる。

これらのゴム状重合体は水素化、部分水素化あるいは無水マレイン酸等により酸変性されたものであることができる。耐熱老化性を考慮した場合、水素化されたものであることが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物はゴム状重合体を好ましくは1～80重量部の量で含むが、そのうち前記(a)に示す型のは3～97重量%であり、前記(b)に示す型のは97～3重量%であることが好ましい。

また、必要に応じて、エチレンプロピレンゴム等のゴムを前記(a)及び(b)のゴム状重合体と共に使用することができる。

本発明の樹脂組成物は前記組成成分に加えて、ポリフェニレンエーテルとの相溶性を有する樹脂、たとえばポリスチレン等を含むことができる。

さらに本発明の樹脂組成物にはその物性を損なわない限りにおいて樹脂の混合時、成形時に他の添加剤、たとえば顔料、染料、補強剤、充填剤、耐熱剤、酸化劣化防止剤、耐候剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、難燃剤、流動性改良剤、帯電

防止剤などを添加することができる。

本発明の樹脂組成物は流動性に優れ、射出成形、ブロー成形、押出し成形などのいずれの方法でも成形できる。成形品は耐衝撃性、特に耐低温衝撃性、耐熱性、耐水性、寸法安定性の優れたものであり、これらは特に自動車のフェーダー、ドアパネル、クォーターパネル、バンパ、スポイラ、ホイールキャップ、フェーエルリッド、サイドシールドなどの外装部品あるいはその他一般機械部品として極めて有用である。

本発明の樹脂組成物を製造するための方法に特に制限はなく、通常の方法が満足に使用できる。しかしながら一般に熔融混合法が望ましい。熔融混合に必要な温度及び時間に特に制限はなく、それらは材料の組成によって適切に決定できる。温度はポリフェニレンエーテル対ポリアミドの混合比で幾分変化するが、一般には 270~350℃ の範囲内である。混合のためには長い時間及び／又は高剪断速度が望ましいが、樹脂組成物の劣化が進行する。従って時間はこれらの点を考慮に入れて

エチレンジアミンおよび50重量% HBr 水溶液 0.8 重量部中に溶解した酸化第一銅 0.08 重量部の溶液を加えた。酸素を攪拌した溶液中に吹き込み、この間に40分間で反応器中に90重量部の2,6-キシレノールを圧入した。分子量が增大しつつある反応中約35℃で反応温度を保った。約120分後に酸素流を停止した。重合体溶液の温度を50~70℃で保ち、この間に副生成物 2,6-ジメチルジフェノキノン重合体中に導入反応させた。ニトロ三酢酸を重合体溶液に加えて銅触媒と錯化させ、液体-液体遠心分離で除去した。重合体をメタノールで沈澱させる前に溶剤を溜去して、重合体溶液を約30重量%溶液まで濃縮した。この方法で作った乾燥し、濾過した重合体はポリフェニレンエーテル粉末の形である。このポリフェニレンエーテル重合体は25℃でクロロホルム中で測定したところ約 0.45dl/g の固有粘度を有する。

(2) 成分(イ)として前記(1)で得られたポリフェニレンエーテル、成分(ロ)ポリアミドとしてナイロン6、成分(ハ)相溶化剤としてクエン

決定する必要がある。

任意の熔融混合法を、それが熔融した粘稠塊体を処理できるならば使用できる。方法は回分式又は連続式で用いられる。特に押出機、バンパリーミキサー、ローラー、ニーダー等を例として挙げられる。

全成分を処理系又は一つの重合体に直接加えてもよい。組成物の他の成分に関しては、処理系に全成分を直接加えてもよく、あるいは一定の添加剤を相互に予備混合しても良い。

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

実施例1~3及び比較例1~2

(1) ポリフェニレンエーテル(ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル)の製造

攪拌器、酸素吹込管及び熱交換器を備えた不銹鋼反応器に、下記順序で、332重量部のトルエン、10重量部の2,6-キシレノール、4.3重量部のジメチル-n-ブチルアミン、1.0重量部のジ-n-ブチルアミン、0.3重量部のジ-t-ブチル

酸、及び成分(ニ)ゴム状重合体としてスチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(KG1651(商標、シェル社製))及びスチレン-エチレン-プロピレンブロック共重合体(KG1701(商標、シェル社))を用いた。

上記各成分を配合した配合物を減圧バント付き二軸押出機で290℃の温度で押出してペレットを先ず作った。このペレットをシリンダー温度280℃、射出圧力80Kg/cm²、金型温度60℃に設定した射出成形機により5cm×5cm×0.3cmの試験片を作製した。

表1に示した組成を有する実施例及び比較例の樹脂組成物について上記によって作成した試験片を用いて低温(-30℃及び-40℃)、及び常温(23℃)における耐衝撃性試験を行った。試験は試験片を5m/secの一定速度で打抜く方法で行った。各試験は試験片10枚について行い、各試験片の破壊形態を目視によって評価した。また、このとき破壊エネルギーも測定した。これらの結果は表1に示す通りである。

表 1

成分	ポリフェニレン エーテル (重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
成分 (イ)		44	44	44	44	44
成分 (ロ)	ポリアミド	40	40	40	40	40
成分 (ハ)	クエイン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ゴム成分 (a)	KG 1651	12	8	4	16	0
ゴム成分 (b)	KG 1701	4	8	12	0	16
試験形態						
23℃	延性 (枚)	10	10	10	10	10
	脆性	0	0	0	0	0
-30℃	延性	10	10	10	7	6
	脆性	0	0	0	2	4
-40℃	延性	10	10	8	6	4
	脆性	0	0	2	4	6
破壊エネルギー (kg・cm)						
	-30℃	475	460	430	415	360
	-40℃	485	470	435	400	360

特開平2-58563 (8)

異なる2つの型のゴム状重合体 (a)及び(b)を含む本発明の樹脂組成物 (実施例1, 2及び3) は、いずれか一方の型のゴム状重合体のみを含む樹脂組成物 (比較例1及び2) よりも数段優れた耐低温衝撃性を有することが分る。

出 願 人 : エンジニアリング
プラスチックス株式会社

代 理 人 : 松 井 光 夫

藤 野 育 男

